

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-1242

(P2002-1242A)

(43) 公開日 平成14年1月8日(2002.1.8)

(51) IntCl<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

B 0 8 B 3/08

B 0 8 B 3/08

A 3 B 2 0 1

3/10

3/10

Z 4 H 0 0 3

C 1 1 D 7/02

C 1 1 D 7/02

7/26

7/26

7/50

7/50

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-179967(P2000-179967)

(22) 出願日 平成12年6月15日(2000.6.15)

(71) 出願人 599073917

財団法人かがや産業支援財団

香川県高松市林町2217番地43

(72) 発明者 井上 均

香川県高松市林町2217-43 香川県産業技

術振興財団付属研究所 高温高压流体技術

研究所内

(74) 代理人 100102314

弁理士 須藤 阿佐子

Fターム(参考) 3B201 AA46 AB01 BB05 BB82 BB90

BB92 BB95 CC21 CC22

4H003 BA12 BA23 DA09 EA31 ED32

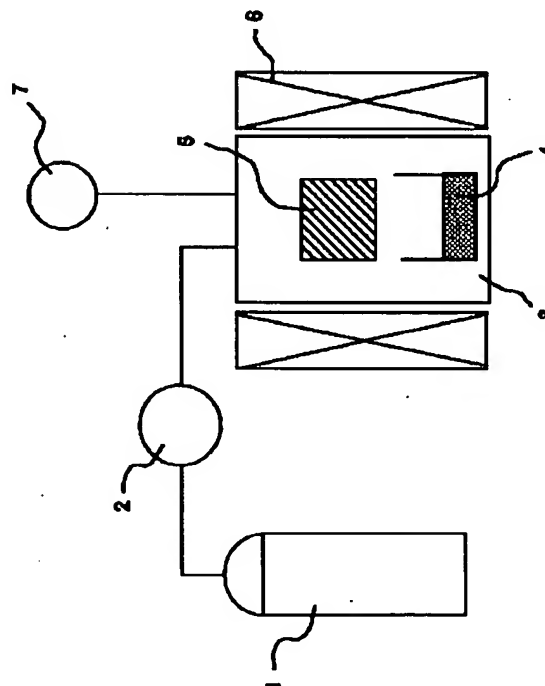
FA07 FA15

(54) 【発明の名称】 超臨界流体による洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 広い範囲の材料の被洗浄物に対して、有機系、無機系等汚れの種類を問わず、洗浄むらを作ることなく、腐食を招くことなく、隅々まで効率よく洗浄することができる洗浄方法の提供。

【解決手段】 二酸化炭素、および超臨界二酸化炭素に完全混和性のキレート化剤の超臨界流体を用いて被洗浄物の表面を洗浄することを特徴とする被洗浄物の洗浄方法。被洗浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤、好ましくはアセチルアセトンである。金属または金属化合物からなる被洗浄物であり、該金属は、鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、すず、アルミニウム、チタンのうちの少なくとも1種類であるか、またはこれらのうちの少なくとも1種類を含む合金である。上記の金属化合物が銅酸化物または亜鉛酸化物である。超臨界流体の中に被洗浄物を保持する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化炭素、および超臨界二酸化炭素に完全混和性のキレート化剤の超臨界流体を用いて被洗浄物の表面を洗浄することを特徴とする被洗浄物の洗浄方法。

【請求項2】 被洗浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤である請求項1の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項3】 上記のキレート化剤がアセチルアセトンである請求項1または2の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項4】 金属または金属化合物からなる被洗浄物である請求項1、2または3の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項5】 上記の金属が、鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、すず、アルミニウム、チタンのうちの少なくとも1種類であるか、またはこれらのうちの少なくとも1種類を含む合金である請求項4の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項6】 上記の金属化合物が銅酸化物または亜鉛酸化物である請求項4の被洗浄物の洗浄方法。

【請求項7】 超臨界流体の中に被洗浄物を保持する請求項1ないし6のいずれかの被洗浄物の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業の属する技術分野】本発明は、金属または金属化合物の洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属または金属化合物からなる材料、部品などの洗浄には、通常は洗剤や有機溶媒、酸などが使われる。洗剤や有機溶媒は、主として有機物系の汚れの除去を目的として使われ、酸は、金属や金属化合物の表面を一部溶解することで汚れを除く作用を利用して使われる。また、例えば特開平7-284739号公報などに開示されているように、超臨界状態の二酸化炭素を用いた洗浄方法も開発されている。超臨界状態の二酸化炭素は有機溶媒並みの有機物溶解力を持ちながら、気体並みに低粘性で大きな拡散速度を有するので、有害な有機溶媒等を用いることなく、効率良く有機物系の汚れを除去できる。さらに、特開平8-290128号公報などに開示されているように、二酸化炭素に適当な溶解助剤を添加して、汚れを溶解する能力をさらに増進することも行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】洗剤や有機溶媒を用いた洗浄方法では、被洗浄物を洗浄液に完全に浸漬することが必要であり、そのため大量の洗浄液が使用される。また複雑な形状の被洗浄物に対しては洗浄効果が十分には上らず、煮沸や超音波印加などが必要になる場合もある。また、一般的に無機系の汚れには対応できない。少量の溶媒を用いて、その蒸気で洗浄する方法もあるが、蒸気中における溶媒の密度は、その温度における蒸

気圧で規定される値以上には大きくできないため、洗浄効率は低い。また、蒸気が部分的に被洗浄物上で凝縮し、局部的に洗浄が進んで、洗浄むらを作る原因ともなる。酸洗浄では被洗浄物表面を溶解して洗浄するので、原理的にあらゆる種類の汚れに対応可能であるが、酸に溶解し難い材料には適用できず、また溶解し過ぎる材料では逆に腐食を招くことになる。また、被洗浄物を完全に浸漬できる量の洗浄液が必要である。超臨界状態の二酸化炭素を用いた洗浄では、有機溶媒等の使用量は少なくできるが、一般に有機系の汚れしか除去できない。また溶解助剤を添加する場合でも、通常は有機物を溶解する能力が高まるだけであり、基本的な状況は変わらない。

【0004】そこで本発明は、広い範囲の材料の被洗浄物に対して、有機系、無機系等汚れの種類を問わず、洗浄むらを作ることなく、腐食を招くことなく、隔々まで効率よく洗浄することができる洗浄方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、二酸化炭素、および超臨界二酸化炭素に完全混和性のキレート化剤の超臨界流体を用いて被洗浄物の表面を洗浄することを特徴とする被洗浄物の洗浄方法を要旨としている。

【0006】被洗浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤、好ましくはアセチルアセトンであり、その場合、本発明は、二酸化炭素、および超臨界二酸化炭素に完全混和性の、被洗浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤、好ましくはアセチルアセトンの超臨界流体を用いて被洗浄物の表面を洗浄することを特徴とする被洗浄物の洗浄方法である。

【0007】金属または金属化合物からなる被洗浄物であり、その場合、本発明は、二酸化炭素、および超臨界二酸化炭素に完全混和性のキレート化剤、好ましくは被洗浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤、より好ましくはアセチルアセトンの超臨界流体を用いて金属または金属化合物からなる被洗浄物の表面を洗浄することを特徴とする被洗浄物の洗浄方法である。

【0008】上記の金属が、鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、すず、アルミニウム、チタンのうちの少なくとも1種類であるか、またはこれらのうちの少なくとも1種類を含む合金であり、上記の金属化合物が銅酸化物または亜鉛酸化物であり、その場合、本発明は、二酸化炭素、および超臨界二酸化炭素に完全混和性のキレート化剤、好ましくは被洗浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤、より好ましくはアセチルアセトンの超臨界流体を用いて被洗浄物、より具体的には鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、すず、アルミニウム、チタンのうちの少なくとも1種類、またはこれ

らのうちの少なくとも1種類を含む合金、あるいは銅酸化物または亜鉛酸化物からなる被洗浄物の表面を洗浄することを特徴とする被洗浄物の洗浄方法である。

【0009】超臨界流体の中に被洗浄物を保持しており、その場合、本発明は、二酸化炭素、および超臨界二酸化炭素に完全混和性のキレート化剤、好ましくは被洗浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤、より好ましくはアセチルアセトンの超臨界流体の中に被洗浄物、より具体的には鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、すず、アルミニウム、チタンのうちの少なくとも1種類、またはこれらのうちの少なくとも1種類を含む合金、あるいは銅酸化物または亜鉛酸化物からなる被洗浄物を保持してその表面を洗浄することを特徴とする被洗浄物の洗浄方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明の方法の対象とする被洗浄物について、被洗浄物としては、各種金属や金属化合物が挙げられる。このうち金属水酸化物は極めて溶解が速いので、アセチルアセトンのようなキレート化剤の添加量をごく少量にするか、温度を低く設定して、溶解力を抑えることが必要である。被洗浄物が金属である場合、該金属として鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、すず、アルミニウム、チタンのうちの少なくとも1種類、またはこれらのうちの少なくとも1種類を含む合金が例示される。これらの金属は、表面の汚れを除去するために超臨界状態の二酸化炭素とキレート化剤、好ましくはアセチルアセトンの混合物中で溶解するものである。いずれも超臨界状態の二酸化炭素とアセチルアセトンの混合物中で溶解することが確認でき、それに伴って表面の汚れが除去される。被洗浄物が金属酸化物である場合、該金属酸化物として銅酸化物、亜鉛酸化物が好ましいものとして例示される。これらの金属酸化物は、表面の汚れを除去するために超臨界状態の二酸化炭素とキレート化剤、好ましくはアセチルアセトンの混合物中で溶解するものである。酸化物の中には、超臨界状態の二酸化炭素とアセチルアセトンの混合物中で溶解しないものもあるが、これらの酸化物は比較的溶解しやすく、表面の清浄化が可能である。またこの性質を利用して、金属銅および金属亜鉛やこれらの合金の表面の酸化物を除去することも可能である。

【0011】次に、本発明の方法で用いる超臨界二酸化炭素について、二酸化炭素は31.1℃、7.37MPaを超える条件で、気体と液体の区別が無くなる超臨界状態となる。この超臨界流体域にある二酸化炭素は、気体に匹敵する高い拡散係数を持ちながら、液体に近い密度を有し、物質溶解性が高く、温度、圧力の条件を適当に選べば、キレート化剤、好ましくは被洗浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤、好ましくはアセチルアセトンを溶解して、均一な流体とすることが可能である。キレート化剤、好ましくは被洗

浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤、好ましくはアセチルアセトンについて、通常、超臨界状態の二酸化炭素に溶解助剤を添加する場合には、その助剤の有機物溶解効果を期待するのであるが、本発明では、助剤としてキレート化剤、好ましくは被洗浄物をキレート化合物として溶解させる機能を有するキレート化剤、好ましくはアセチルアセトンを用いる。すなわち、助剤として添加するアセチルアセトンが被洗浄物をキレート化合物として溶解させる効果を用いている。キレート化剤の好ましいものとして例示されるアセチルアセトンは代表的な $\beta$ -ジケトンで、様々な金属とキレート化合物を形成することが知られている。通常は金属水酸化物とアセチルアセトンを混合することでキレートを生成させるが、相手が金属や多種の金属化合物であっても、条件によってはこれらを部分的に溶解してキレート化合物となる。従って、アセチルアセトン単独でも、金属や金属化合物を部分的に溶解させ、洗浄することは可能である。しかし、その場合は被洗浄物を完全に浸漬する大量のアセチルアセトンが必要で、使用量を減らすために蒸気を用いると、蒸気密度の低さから洗浄効率の低下を招くことになる。

【0012】二酸化炭素およびキレート化剤の超臨界流体について、本発明者は、条件を制御することでアセチルアセトンが超臨界状態の二酸化炭素と完全に混和することに着目し、少量のアセチルアセトンでも十分な溶解、洗浄効果が発現できることを見いだした。具体的には、温度100℃、圧力16MPa以上で、あらゆる組成で、二酸化炭素とアセチルアセトンは均一な超臨界流体となる。そのため、この条件下においては、添加したアセチルアセトンは全て均一流体相中に引き出されて被洗浄物全体に行き渡ることができ、被洗浄物を完全に浸漬するほどの多量のアセチルアセトンは必要なくなる。しかも、超臨界流体中のアセチルアセトンの密度は通常の蒸気よりもはるかに大きくでき、分子の拡散速度が気体並みに速いため、被洗浄物の隅々まで、効率よく洗浄することができる。さらに、通常の超臨界二酸化炭素による洗浄効果も併せて発現するので、極めて有効な洗浄手段となり得る。

【0013】本発明の洗浄方法は超臨界流体の中に被洗浄物を保持することにより被洗浄物の表面を洗浄する。本発明の洗浄方法の好ましい態様は、温度と圧力を制御することで超臨界状態にした二酸化炭素とアセチルアセトンの混合物中に金属または金属化合物からなる被洗浄物を保持し、被洗浄物の表面を溶解させることによって清浄化することを特徴とする。以下に、本発明の実施形態について説明する。図1は本発明を実施する際に用いる装置構成の例を示す概略図である。二酸化炭素ポンプ1から高圧ポンプ2によって昇圧された二酸化炭素を、高圧セル3に導入する。高圧セル3内には、アセチルアセトンを入れたガラス容器4が設置されており、被洗浄

物5が保持されている。また高圧セル3がヒーター6により加熱でき、圧力計7により圧力がモニターされる。二酸化炭素とアセチルアセトンとが均一な流体を形成する温度、圧力に設定し、一定時間保持した後に温度を下げ、圧力を解放して、被洗浄物を取り出す。金属を溶解したアセチルアセトンは液体に戻るため、回収し、焼却等の処理をすればよい。

#### 【0014】

【作用】キレート化剤、好ましくはアセチルアセトンが超臨界状態の二酸化炭素と完全に混和することにより、少量のキレート化剤、好ましくはアセチルアセトンでも十分な溶解、洗浄効果が発現できる。具体的には、温度100℃、圧力16MPa以上で、あらゆる組成で、二酸化炭素とアセチルアセトンは均一な超臨界流体となるため、この条件下においては、被洗浄物を完全に浸漬するほどの多量のアセチルアセトンは必要なく、添加したアセチルアセトンは全て均一流体相中に引き出されて被洗浄物全体に行き渡ることができる。しかも、超臨界流体中のアセチルアセトンの密度は通常の蒸気よりもはるかに大きく、分子の拡散速度が気体並みに速いため、被洗浄物の隅々まで、効率よく洗浄することができる。さらに、通常の超臨界二酸化炭素による洗浄効果も併せて発現するので、極めて有効な洗浄手段となり得る。本発明の洗浄方法によれば、金属や金属化合物に対して、その表面を一部溶解することで、あらゆる種類の汚れを除去し清浄化することができる。その際に用いるアセチルアセトンは、アセチルアセトンに被洗浄物を浸漬して洗浄する方法よりもはるかに少量で済み、その洗浄効果は、同じく少量のアセチルアセトンで行う蒸気洗浄よりも大きく、顕著な腐食も起こらない。

#### 【0015】

【実施例】本願発明の詳細を実施例で説明する。本願発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【0016】実施例1

容量500mlのステンレス製高圧セル中に、アセチルアセトン20mlを入れたガラス製のビーカーを置き、ガラス製のメッシュシートをかぶせた。その上に、油分で汚した50mm×100mm×0.2mmの銅板を載せ、セルを密封し、二酸化炭素を導入して、100℃、16MPaで2時間放置した。セルの加熱を止めて室温付近まで放冷した後、セル上部のバルブを開けて圧力を解放した。セルを開けて銅板を取り出し、その表面が清浄化されていることを確認した。回収したアセチルアセトンの分析から求めた、溶出した金属の厚さは、表1に示す通りであった。回収したアセチルアセトンを分析したところ、約50μgの銅が検出されたが、これは銅板全面から、厚さに換算して約0.6nmの銅が溶出したことを示している。また、ステンレス製の高圧セルから溶出した鉄とクロムも、それぞれ150μgと15μg

検出された。

#### 【0017】実施例2

銅板の代わりにアルミニウム板を用いて実施例1と同様の洗浄を行った。アルミニウム板の表面も清浄化され、回収したアセチルアセトンの分析から求めた、溶出したアルミニウムの厚さは、表1に示す通り、約1.5nmであった。

#### 【0018】実施例3、4、5、6

銅板の代わりに亜鉛板（実施例3）、ニッケル板（実施例4）、すず板（実施例5）、チタン板（実施例6）を用いて、実施例1と同様の洗浄を行った。全ての場合で金属板表面は清浄化されていた。回収したアセチルアセトンの分析から求めた、溶出した金属の厚さは、表1に示す通りであった。

#### 【0019】実施例7

容量500mlのステンレス製高圧セル中に、アセチルアセトン20mlを入れたガラス製のビーカーとガラスフィルターを置き、ガラスフィルターの上に0.5gの酸化銅粉末（比表面積0.7m<sup>2</sup>/g）を入れた。酸化銅粉末はアセチルアセトンには直接接触していない。セルを密封し、二酸化炭素を導入して、100℃、16MPaで2時間放置した。セルの加熱を止めて室温付近まで放冷した後、セル上部のバルブを開けて圧力を解放した。セルを開けてアセチルアセトンを回収し、分析したところ、約0.14nmの厚さに相当する酸化銅が溶出していることが確認された。

#### 【0020】実施例8

酸化銅粉末の代わりに0.5gの酸化亜鉛粉末（比表面積3.8m<sup>2</sup>/g）を用いて、実施例7と同様の実験を行った。回収したアセチルアセトンの分析から求めた、溶出した酸化亜鉛の厚さは約7.9nmであった。

#### 【0021】実施例9

50mm×100mm×0.2mmのステンレス板にテトライソプロポキシチタンを塗布して、酸化チタンおよび水酸化チタンからなる白色の塗膜を形成した。これを銅板の代わりに用いて、実施例1と同様の洗浄を行った。洗浄後に取り出したステンレス板からは白色の塗膜は完全に除かれ、光沢のある金属面が露出していた。また、回収したアセチルアセトンからは高濃度のチタンが検出された。

#### 【0022】比較例1、2、3、4、5、6

容量500mlのステンレス製高圧セル中に、アセチルアセトン500mlを入れ、その中に50mm×100mm×0.2mmの銅板（比較例1）、アルミニウム板（比較例2）、亜鉛板（比較例3）、ニッケル板（比較例4）、すず板（比較例5）、チタン板（比較例6）を浸漬し、実施例1と同様の温度、圧力、時間で洗浄した。亜鉛以外の金属は表面が清浄化されていたが、亜鉛は腐食して黒化していた。回収したアセチルアセトンの分析から求めた、溶出した金属の厚さは表1に示す通り

であった。

【0023】比較例7、8、9、10、11、12  
容量500mlのステンレス製高圧セル中に、アセチルアセトン20mlを入れたガラス製のビーカーを置き、ガラス製のメッシュシートをかぶせた。その上に、50mm×100mm×0.2mmの銅板(比較例7)、アルミニウム板(比較例8)、亜鉛板(比較例9)、ニッケル板(比較例10)、すず板(比較例11)、チタン板(比較例12)を載せ、セルを密封し、100℃に加\*

\*熱して2時間放置し、アセチルアセトン蒸気による洗浄を行った。この時の圧力は0.14MPa程度まで上昇した。亜鉛以外の金属については表面の清浄化効果が若干認められたが、亜鉛は部分的に腐食し、黒化していた。回収したアセチルアセトンの分析から求めた、溶出した金属の厚さは、表1に示す通りであった。

【0024】

【表1】

金属の種類	銅	アルミ	亜鉛	ニッケル	すず	チタン
本発明	実施例1 0.6	実施例2 1.5	実施例3 5.3	実施例4 0.1	実施例5 6.3	実施例6 0.7
浸漬洗浄	比較例1 0.1	比較例2 4.2	比較例3 496	比較例4 0	比較例5 6.7	比較例6 0.8
蒸気洗浄	比較例7 0	比較例8 1.3	比較例9 223	比較例10 0	比較例11 4.6	比較例12 0.2

【0025】

【発明の効果】本発明の洗浄方法によれば、金属や金属化合物に対して、その表面を一部溶解することで、あらゆる種類の汚れを除去し清浄化することができる。その際に用いるアセチルアセトンは、アセチルアセトンに被洗浄物を浸漬して洗浄する方法よりもはるかに少量で済み、その洗浄効果は、同じく少量のアセチルアセトンで行う蒸気洗浄よりも大きく、顕著な腐食も起こらない。

【図面の簡単な説明】

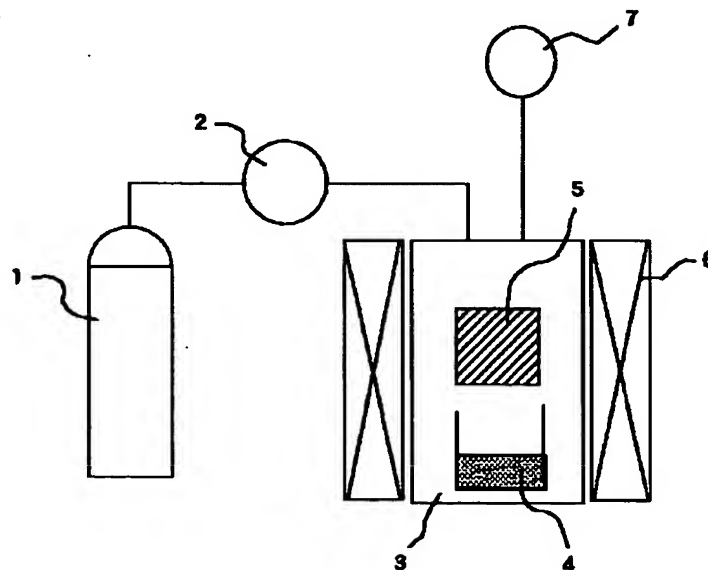
【図1】本発明を実施する際に用いる装置構成の例を示す※

※す概略図である。

【符号の説明】

- 1 二酸化炭素ボンベ
- 2 高圧ポンプ
- 3 高圧セル
- 4 ガラス容器
- 5 被洗浄物
- 6 ヒーター
- 7 圧力計

【図1】



(6)

特開2002-1242

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C11D 17/00

識別記号

F I

C11D 17/00

キーワード(参考)